

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-39510

(P2004-39510A)

(43) 公開日 平成16年2月5日 (2004.2.5)

(51) Int. Cl. ⁷

H 0 1 M 10/40

F 1

H O 1 M 10/40

A

テーマコード (参考)

5 H O 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-196750 (P2002-196750)
 (22) 出願日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(71) 出願人 000004260
 株式会社デンソー
 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
 (71) 出願人 000000387
 旭電化工業株式会社
 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号
 (74) 代理人 100076532
 弁理士 羽鳥 修
 (72) 発明者 栗野 直実
 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
 社デンソー内
 (72) 発明者 宇佐美 恭平
 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池に配した時に、充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持することができる、サイクル特性、低温特性及び長期安定性に優れた電池を提供できる非水電解液、及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式 (1) で表されるケイ素化合物を含有することを特徴とする非水電解液。

【化 1】



10

(式中、R₁は炭素原子数 2 ～ 10 アルケニル基、R₂及びR₃は各々独立に炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基又はハロゲンを示し、Xはハロゲンを示す。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式（1）で表されるケイ素化合物を含有することを特徴とする非水電解液。

【化 1】



（式中、 R_1 は炭素原子数 2～10 アルケニル基、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 1～10 のアルコキシ基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基又はハロゲンを示し、 X はハロゲンを示す。）

10

【請求項 2】

上記一般式（1）において、 R_1 がビニル基である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 3】

上記一般式（1）において、 R_2 及び R_3 の少なくとも一つがメチル基である請求項 1 又は 2 記載の非水電解液。

20

【請求項 4】

上記一般式（1）において、 X がフッ素原子である請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 5】

上記有機溶媒が、環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホン又はスルホキシド化合物、アミド化合物、鎖状カーボネート化合物、鎖状又は環状エーテル化合物、及び鎖状エステル化合物からなる群から選ばれる 1 種以上を含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の非水電解液。

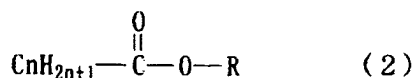
【請求項 6】

上記有機溶媒が、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物をそれぞれ 1 種以上含有する請求項 5 記載の非水電解液。

30

【請求項 7】

下記一般式（2）で表されるカルボン酸エステル化合物をさらに含有する請求項 6 記載の非水電解液。



（式中、 R は炭素原子数 1～4 のアルキル基を示し、 n は 0、1 又は 2 を示す）

40

【請求項 8】

上記電解質塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに LiCF_3SO_3 の誘導体、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の誘導体及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1～7 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 9】

上記一般式（1）で表されるケイ素化合物の含有量が、0.05～5 体積％である請求項 1～8 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 10】

電解液の詳細説明 1～9 のいずれかに記載の非水電解液を含む非水電解液二次電池。

50

【0001】・

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の構造を有するケイ素化合物を含有する非水電解液及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、該ケイ素化合物を電解液に用いることで、電池に配した時に、充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持することができる、サイクル特性及び低温特性に優れた電池を提供できる非水電解液、及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ等の携帯電子機器の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題の観点から、電池自動車や電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

しかし、非水電解液二次電池は、低温時あるいは充放電を繰り返すことで電気容量の低下や内部抵抗の上昇を示し、安定した電力供給源としての信頼性が不足していた。

【0003】

非水電解液二次電池の安定性や電気特性の向上のために、種々の添加剤が提案されている。例えば、特開平10-326611号公報には、有機溶媒系電解質における有機溶媒にケイ酸テトラメチルを使用することが提案されているが、サイクル特性は向上するものの、容量が低下するという欠点があった。また、特開平10-55822号公報には、難燃性有機溶媒としてオクチルトリエトキシシラン等のシラン化合物を使用した難燃性を有する電解液が提案されているが、この場合、難燃性は向上するものの、電気特性については十分に満足のいくものではなかった。さらに、特開平11-16602号公報には、Si-N結合を有する有機ケイ素化合物を添加した電解液が提案されているが、水の混入に基づくハロゲン酸の発生を防止し、電池の劣化をある程度防ぐが、サイクルを繰り返すことによる電気特性については十分に満足いくものではなかった。また、特開2002-134169号公報には、不飽和結合を有するケイ素化合物を使用した電解液が提案されているが、サイクル特性及び低温特性に優れたものの、長期の使用における安定性に問題があった。

【0004】

従って、本発明の目的は、電池に配した時に、充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持することができる、サイクル特性、低温特性及び長期安定性に優れた電池を提供できる非水電解液、及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、かかる現状に鑑み種々の検討を重ねた結果、特定の構造を有するケイ素化合物を電解液に添加することで、これを電池に配した時に、サイクル特性及び低温特性に優れた電池を提供できる非水電解液が得られるとの知見を得た。

【0006】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式(1)で表されるケイ素化合物を含有することを特徴とする非水電解液、及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供するものである。

【0007】

【化3】



(式中、 R_1 は炭素原子数2～10アルケニル基、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基又はハロゲンを示し、 X はハロゲンを示す。)

【0008】

10

【発明の実施の形態】

以下に本発明の非水電解液及び該非水電解液を用いた非水電解液二次電池について詳述する。

【0009】

本発明の非水電解液において用いられるケイ素化合物を表す上記一般式(1)において、 R_1 ～ R_3 で表される炭素原子数2～10のアルケニル基としては、ビニル、アリル、1-プロペニル、イソプロペニル、2-ブテニル、1,3-ブタジエニル、2-ペンテニル、2-オクテニル等が挙げられる。また、 R_2 及び R_3 で表される炭素原子数1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル2-エチルーヘキシル、ノニル、デシル等が挙げられる。 R_2 及び R_3 で表される炭素原子数1～10のアルコキシ基としては、上記の炭素原子数1～10のアルキル基から誘導されるアルコキシ基が挙げられる。また、 X 、 R_2 及び R_3 で表されるハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

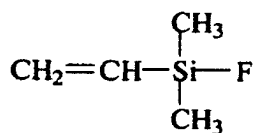
【0010】

本発明の非水電解液においては、上記一般式(1)において、 R_1 がビニル基であるケイ素化合物； R_2 及び R_3 の少なくとも一つがメチル基であるケイ素化合物； X がフッ素原子であるケイ素化合物を用いるのが好ましく、これらの好ましいケイ素化合物としては、より具体的には、以下の化合物No. 1～14が挙げられる。ただし、本発明で用いられるケイ素化合物は、以下の例示により何ら制限されるものではない。

【0011】

【化4】

化合物No. 1

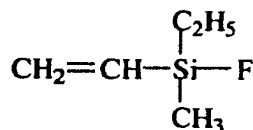


【0012】

40

【化5】

化合物No. 2

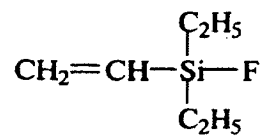


【0013】

【化6】

50

化合物 No. 3

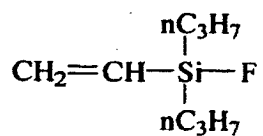


【0014】

【化7】

化合物 No. 4

10

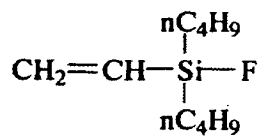


【0015】

【化8】

化合物 No. 5

20

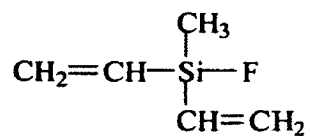


【0016】

【化9】

化合物 No. 6

30

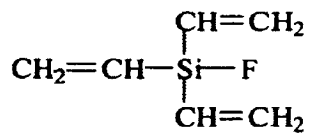


【0017】

【化10】

化合物 No. 7

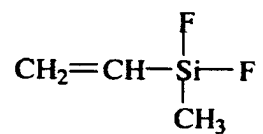
40



【0018】

【化11】

化合物No. 8

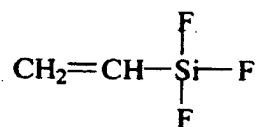


【0019】

【化12】

化合物No. 9

10

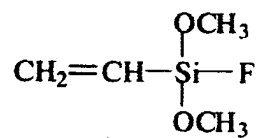


【0020】

【化13】

化合物No. 10

20

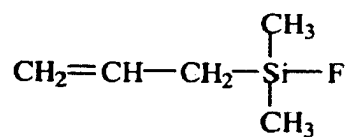


【0021】

【化14】

化合物No. 11

30

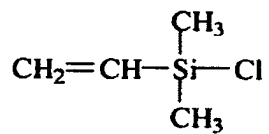


【0022】

【化15】

化合物No. 12

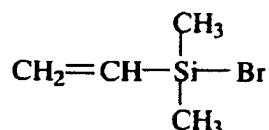
40



【0023】

【化16】

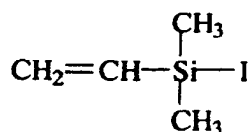
化合物No. 13



【0024】

【化17】

化合物No. 14



【0025】

上記ケイ素化合物は、自己重合し易い化合物であり、サイクル初期に、電極界面において重合反応することにより、安定な被膜を形成し、サイクルに伴う界面抵抗の増加を抑制することができると考えられる。この効果を発現するために、本発明の非水電解液中における上記ケイ素化合物の含有量は、0.05～5体積%、特に0.1～3体積%が望ましい。0.05体積%未満ではその効果が認められ難く、また、5体積%を超えて含有させても、効果はそれ以上発現しなくなるので無駄であるばかりでなく、却って電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあるので好ましくない。

【0026】

本発明の非水電解液において、上記ケイ素化合物は有機溶媒に添加される。該有機溶媒としては、非水電解液に通常用いられているものを1種又は2種以上組み合わせて用いることができるが、環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホン又はスルホキシド化合物、アミド化合物、鎖状カーボネート化合物、鎖状又は環状エーテル化合物、及び鎖状エステル化合物からなる群から選ばれる1種以上を含有することが好ましい。特に、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物をそれぞれ1種以上含有することが好ましく、この組み合わせを用いることで、サイクル特性に優れるばかりでなく、電解液の粘度、得られる電池の電気容量・出力等のバランスのとれた非水電解液が提供できる。

【0027】

本発明の非水電解液に用いられる有機溶媒を、さらに具体的に以下に列挙する。しかしながら、本発明に用いられる有機溶媒は、以下の例示によって限定されるものではない。

【0028】

環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホン又はスルホキシド化合物及びアミド化合物は、比誘電率が高いため、電解液の誘電率を上げる役割を果たす。具体的には、環状カーボネート化合物としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）、1,2-ブチレンカーボネート、イソブチレンカーボネート等が挙げられる。環状エステル化合物としては、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が挙げられる。スルホン又はスルホキシド化合物としては、スルホラン、スルホレン、テトラメチルスルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、これらの中でもスルホラン類が好ましい。アミド化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0029】

鎖状カーボネート化合物、鎖状又は環状エーテル化合物及び鎖状エステル化合物は、非水

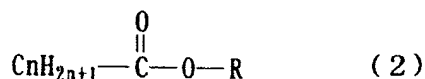
電解液の粘度を低くすることができる。そのため、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解液の性能を高くすることができる。具体的には、鎖状カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチル-*n*-ブチルカーボネート、メチル-*t*-ブチルカーボネート、ジ-*i*-プロピルカーボネート、*t*-ブチル-*i*-プロピルカーボネート等が挙げられる。鎖状又は環状エーテル化合物としては、ジメトキシエタン (DME)、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1, 2-ビス (メトキシカルボニルオキシ) エタン、1, 2-ビス (エトキシカルボニルオキシ) エタン、1, 2-ビス (エトキシカルボニルオキシ) プロパン、エチレングリコールビス (トリフルオロエチル) エーテル、*i*-プロピレングリコール (トリフルオロエチル) エーテル、エチレングリコールビス (トリフルオロメチル) エーテル、ジエチレングリコールビス (トリフルオロエチル) エーテル等が挙げられ、これらの中でもジオキソラン類が好ましい。鎖状エステル化合物としては、下記一般式 (2) で表されるカルボン酸エステル化合物等が挙げられる。

下記一般式 (2) における炭素数 1~4 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチルが挙げられ、具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸第二ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等が挙げられる。下記一般式 (2) で表されるカルボン酸エステル化合物は、凝固点が低く、有機溶剤、特に環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物をそれぞれ少なくとも 1 種以上含有する有機溶剤にさらに添加すると、低温においても電池特性を向上させることができるため好ましい。下記一般式 (2) で表されるカルボン酸エステル化合物の添加量は、有機溶媒中において 1~50 体積% 好ましい。

その他、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いることもできる。

【0030】

【化18】



(式中、R は炭素原子数 1~4 のアルキル基を示し、*n* は 0、1 又は 2 を示す)

【0031】

また、本発明の非水電解液には、難燃性を付与するために、ハロゲン系、リン系、その他の難燃剤を適宜添加することができる。リン系難燃剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等のリン酸エステル類が挙げられる。

【0032】

上記難燃剤の添加量は、本発明の非水電解液を構成する有機溶媒に対して 5~100 質量% が好ましく、10~50 質量% が特に好ましい。5 質量% 未満では十分な難燃化効果が得られない。

【0033】

本発明の非水電解液において用いられる電解質塩としては、従来公知の電解質塩が用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、これらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに LiCF_3SO_3 の誘導体、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の誘導体及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からな

る群から選ばれる1種以上を用いるのが、電気特性に優れるので好ましい。

【0034】

上記電解質塩は、本発明の非水電解液中の濃度が、0.1～3.0モル/リットル、特に0.5～2.0モル/リットルとなるように、上記有機溶媒に溶解することが好ましい。該電解質塩の濃度が0.1モル/リットルより小さいと、十分な電流密度を得られないことがあり、3.0モル/リットルより大きいと、非水電解液の安定性を損なう恐れがある。

【0035】

本発明の非水電解液は、一次又は二次電池、特に後述する非水電解液二次電池を構成する非水電解液として好適に使用できる。

10

【0036】

電池の電極材料としては、正極及び負極があり、正極としては、正極活物質と結着剤と導電材とを有機溶媒又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。正極活物質としては、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 LiV_2O_3 、 V_2O_5 等が挙げられる。なお、これらの正極活物質におけるXは0～1の数を示す。これら正極活物質の中でも、リチウムと遷移金属との複合酸化物が好ましく、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiV_2O_3 等が好ましい。正極活物質の結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0037】

負極としては、通常、負極活物質と結着剤とを有機溶媒又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、スズ化合物等の無機化合物、炭素質材料、導電性ポリマー等が挙げられる。特に、安全性の高いリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料が好ましい。この炭素質材料は、特に限定されないが、黒鉛及び石油系コークス、石炭系コークス、石油系ピッチの炭化物、石炭系ピッチの炭化物、フェノール樹脂・結晶セルロース等樹脂の炭化物等、及びこれらを一部炭化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維等が挙げられる。負極活物質の結着剤としては、上記の正極活物質の結着剤と同様のものが挙げられる。

30

【0038】

正極の導電材としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等が使用されるが、これらに限定されない。スラリー化する溶媒としては、通常は結着剤を溶解する有機溶剤が使用される。該有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられるが、これに限定されない。

【0039】

負極の集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、正極の集電体には、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

40

【0040】

本発明の非水電解液二次電池では、正極と負極との間にセパレータを用いるが、該セパレータとしては、通常用いられる高分子の微多孔フィルムを特に限定なく使用できる。該フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメ

50

チルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ(メタ)アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられる。これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。さらに、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、本発明の非水電解液二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンからなるフィルムが好ましく用いられる。

【0041】

これらのフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をマイクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」と、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、さらに延伸によって結晶間に空隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられるフィルムによって適宜選択される。特に、本発明の非水電解液二次電池において好ましく用いられるポリエチレンフィルムやポリフッ化ビニリデンフィルムに対しては、相分離法が好ましく用いられる。

【0042】

本発明の非水電解液二次電池において、電極材料、非水電解液及びセパレータには、より安全性を向上する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン化合物等を添加してもよい。

【0043】

上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3-第三ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス〔3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル〕メタン、チオジエチレングリコールビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ビス〔3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド〕グリコールエステル、ビス〔2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-{(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕等が挙げられ、電極材料に添加する場合は、電極材料100質量部に対して、0.01~10質量部、特に0.05~5質量部が用いるのが好ましい。

【0044】

上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6

ージ第三ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ (トリデシル) -4, 4'-n-ブチリデンビス (2-第三ブチル-5-メチルフェノール) ジホスファイト、ヘキサ (トリデシル) -1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタントリホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス (4, 6-第三ブチルフェニル) -2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4, 6-第三ブチルフェニル) -オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェニル) フルオロホスファイト、トリス (2-[(2, 4, 8, 10-テトラキス第三ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン-6-イル) オキシ] エチル) アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等が挙げられる。

【0045】

上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ (β -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0046】

上記ヒンダードアミン化合物としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、テトラキス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -1, 2, 3, 4-ブタントラカルボキシレート、テトラキス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) -1, 2, 3, 4-ブタントラカルボキシレート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ・ジ (トリデシル) -1, 2, 3, 4-ブタントラカルボキシレート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) ・ジ (トリデシル) -1, 2, 3, 4-ブタントラカルボキシレート、ビス (1, 2, 2, 4, 4-ペンタメチル-4-ピペリジル) -2-ブチル-2- (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネート、1- (2-ヒドロキシエチル) -2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ) ヘキサノール/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ) ヘキサノール/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス [2, 4-ビス (N-ブチル-N- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] -1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス [2, 4-ビス (N-ブチル-N- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] -1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス [2, 4-ビス (N-ブチル-N- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] アミノウンデカン、1, 6, 11-トリス [2, 4-ビス (N-ブチル-N- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] アミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0047】

上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状とすることができる。図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3は円筒型電池の一例をそれぞれ示したもの

である。

【0048】

図1に示すコイン型の非水電解液二次電池10において、1はリチウムイオンを放出できる正極、1aは正極集電体、2は正極から放出されたりチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素室材料よりな負極、2aは負極集電体、3は本発明の非水電解液、4はステンレス製の正極ケース、5はステンレス製の負極ケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

【0049】

また、図2及び図3に示す円筒型の非水電解液二次電池10'において、11は負極、12は負極集合体、13は正極、14は正極集電体、15は本発明の非水電解液、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極板、20は負極リード、21は正極板、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

【0050】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を詳細に説明する。ただし、以下の実施例により本発明はなんら制限されるものではない。

【0051】

実施例及び比較例において、非水電解液二次電池（リチウム二次電池）は、以下の作製手順に従って作製された。

<作製手順>

（正極の作製）

正極活物質として LiNiO_2 85質量部、導電材としてアセチレンブラック10質量部、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）5質量部を混合して、正極材料とした。この正極材料をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させ、スラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体両面に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極板とした。その後、この正極板を所定の大きさにカットし、電流取り出し用のリードタブ溶接部となる部分の電極合剤を掻き取ることでシート状正極を作製した。

【0052】

（負極の作製）

負極活物質として炭素材料粉末92.5質量部、及び結着剤としてPVDF7.5質量部を混合して、負極材料とした。この負極材料をNMPに分散させてスラリー状とした。このスラリーを銅製の負極集電体両面に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を所定の大きさにカットし、電流取り出し用のリードタブ溶接部となる部分の電極合剤を掻き取ることでシート状負極を作製した。

【0053】

（非水電解液の調製）

有機溶媒を後述の実施例及び比較例において示す配合量（体積％）で混合し、さらに、 LiPF_6 を1モル／リットルの濃度で溶解し、試験化合物（表1記載）を表1記載の配合量（体積％）で添加して非水電解液とした。

【0054】

（電池の組み立て）

得られたシート状正極及びシート状負極を、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製の微多孔フィルムを介した状態で巻回させて、巻回型電極体を形成した。得られた巻回型電極体をケースの内部に挿入し、ケース内に保持した。このとき、シート状正極あるいはシート状負極のリードタブ溶接部に一端が溶接された集電リードを、ケースの正極端子あるいは負極端子にそれぞれ接合した。その後、非水電解液を巻回型電極体が保持されたケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、 $\phi 18\text{mm}$ 、軸方向の長さ 65mm の円筒型リチウム二次電池を製作した。

【0055】

【実施例 1 及び比較例 1】

エチレンカーボネート 30 体積%、エチルメチルカーボネート 40 体積%及びジメチルカーボネート 30 体積%からなる混合溶媒に、LiPF₆を 1 モル/リットルの濃度で溶解し、試験化合物（表 1 参照）を加えて、非水電解液とした。上記非水電解液を用いてリチウム二次電池を作製し、該リチウム二次電池について、下記試験方法に従って、サイクル特性試験及び低温特性評価試験を行った。サイクル特性試験においては、放電容量維持率（%）及び内部抵抗増加率（%）を、低温特性評価試験においては、放電容量率（%）及び内部抵抗比を求めた。サイクル特性試験及び低温特性評価試験の試験方法は、それぞれ以下の通りである。

【0056】

10

<サイクル特性試験方法>

リチウム二次電池を、雰囲気温度 60℃の恒温槽内に入れ、充電電流 2.2 mA/cm² で 4.1 V まで定電流充電し、放電電流 2.2 mA/cm² で 3 V まで定電流放電を行うサイクルを 500 回繰り返して行った。その後、雰囲気温度を 20℃に戻して、充電電流 1.1 mA/cm² で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33 mA/cm² で 3.0 V まで定電流放電し、このときの放電容量と初期放電容量とから、下記式により放電容量維持率（%）を求めた。また、上記の 500 回のサイクルの前後に、20℃における内部抵抗を測定し、その測定結果から下記式により内部抵抗増加率（%）を求めた。尚、リチウム二次電池の初期放電容量及び内部抵抗は、下記測定方法により、それぞれ測定した。

20

放電容量維持率（%）＝〔（サイクル後の放電容量）／（初期放電容量）〕×100

内部抵抗増加率（%）＝〔（サイクル後の内部抵抗）／（サイクル前の内部抵抗）〕×100

【0057】

（初期放電容量測定方法）

まず、充電電流 0.25 mA/cm² で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33 mA/cm² で 3.0 V まで定電流放電を行った。次に、充電電流 1.1 mA/cm² で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 1.1 mA/cm² で 3.0 V まで定電流放電する操作を 4 回行った。その後、充電電流 1.1 mA/cm² で 4.1 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 0.33 mA/cm² で 3.0 V まで定電流放電し、この時の放電容量を電池初期容量とした。なお、測定は 20℃の雰囲気で行った。

30

【0058】

（内部抵抗測定方法）

まず、充電電流 1.1 mA/cm² で 3.75 V まで定電流定電圧充電し、交流インピーダンス測定装置（（株）東陽テクニカ製：周波数応答アナライザ solartron 1260、ポテンショ／ガルバノスタット solartron 1287）を用いて、周波数 100 kHz～0.02 Hz まで走査し、縦軸に虚数部、横軸に実数部を示すコルーコループロットを作成した。続いて、このコルーコループロットにおいて、円弧部分を円でフィッティングして、この円の実数部分と交差する二点のうち、大きい方の値を抵抗値とし、電池の内部抵抗とした。

40

【0059】

<低温特性評価試験方法>

上記サイクル特性試験方法における初期放電容量測定方法と同様にして、20℃での放電容量を測定した。また、測定温度を-30℃に代えた以外は、上記初期放電容量測定方法と同様にして、-30℃での放電容量を測定した。20℃での放電容量及び-30℃での放電容量から、下記式により放電容量率（%）を求めた。

また、上記サイクル特性試験方法における内部抵抗測定方法と同様にして、20℃及び-30℃それぞれにおいて、内部抵抗を測定し、その測定結果から下記式により内部抵抗比を求めた。

放電容量率＝（-30℃での放電容量）／（20℃での放電容量）×100

50

内部抵抗比 \equiv (−30℃での内部抵抗) / (20℃での内部抵抗)

【0060】

サイクル特性試験及び低温特性評価試験の試験結果を表1に示す。ただし、比較例1-1における初期放電容量に対して、実施例1-1～1-13及び比較例1-2～1-3における初期放電容量は、同等以上の値をそれぞれ示した。

【0061】

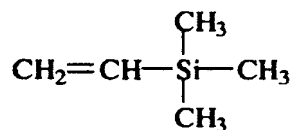
【表1】

| | 試験化合物 No. | 配合量 (体積%) | サイクル特性試験 (60℃、500サイクル) | | 低温特性評価試験 | |
|---------|--------------|--------------|---------------------------|----------------|--------------|-----------|
| | | | 放電容量 維持率(%) | 内部抵抗 増加率(%) | 放電容量 率(%) | 内部 抵抗比 |
| 実施例1-1 | No. 1 | 0.2 | 93.4 | 126 | 81 | 11.2 |
| 実施例1-2 | No. 1 | 0.4 | 94.5 | 122 | 85 | 10.8 |
| 実施例1-3 | No. 1 | 0.6 | 95.9 | 117 | 88 | 9.8 |
| 実施例1-4 | No. 1 | 0.8 | 94.7 | 121 | 90 | 9.9 |
| 実施例1-5 | No. 1 | 1.0 | 94.4 | 122 | 92 | 9.4 |
| 実施例1-6 | No. 1 | 1.5 | 94.1 | 124 | 92 | 9.4 |
| 実施例1-7 | No. 3 | 0.6 | 94.2 | 122 | 85 | 10.9 |
| 実施例1-8 | No. 5 | 0.6 | 95.4 | 120 | 84 | 10.8 |
| 実施例1-9 | No. 6 | 0.6 | 95.4 | 120 | 85 | 10.6 |
| 実施例1-10 | No. 7 | 0.6 | 94.2 | 122 | 85 | 10.9 |
| 実施例1-11 | No. 10 | 0.6 | 94.0 | 124 | 83 | 11.4 |
| 実施例1-12 | No. 11 | 0.6 | 94.3 | 123 | 87 | 11.0 |
| 実施例1-13 | No. 12 | 0.6 | 93.0 | 128 | 83 | 11.5 |
| 比較例1-1 | なし | — | 78.0 | 153 | 58 | 18.1 |
| 比較例1-2 | No. 15 | 0.6 | 87.2 | 136 | 78 | 13.1 |
| 比較例1-3 | No. 16 | 0.6 | 86.4 | 140 | 75 | 14.8 |

【0062】

【化19】

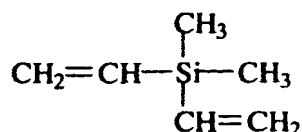
化合物No. 15 (比較化合物)



【0063】

【化20】

化合物No. 16 (比較化合物)



【0064】

〔実施例2及び比較例2〕

エチレンカーボネート10体積%、ブチルカーボネート20体積%、エチルメチルカーボネート40体積%及びジメチルカーボネート30体積%からなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル／リットルの濃度で溶解し、試験化合物(表2参照)を加えて、非水電解液とした。上記非水電解液を用いてリチウム二次電池を作製し、該リチウム二次電池について、サイクル特性試験及び低温特性評価試験を行った。試験方法は実施例1と同様である。

【0065】

試験結果を表2に示す。ただし、比較例2-1における初期放電容量に対して、実施例2-1～2-13及び比較例2-2～2-3における初期放電容量は、同等以上の値をそれぞれ示した。

【0066】

【表2】

20

| | 試験化合物 No. | 配合量 (体積%) | サイクル特性試験 (60℃、500サイクル) | | 低温特性評価試験 | |
|---------|--------------|--------------|---------------------------|----------------|--------------|-----------|
| | | | 放電容量 維持率(%) | 内部抵抗 増加率(%) | 放電容量 率(%) | 内部 抵抗比 |
| 実施例2-1 | No. 1 | 0.2 | 93.9 | 126 | 88 | 10.1 |
| 実施例2-2 | No. 1 | 0.4 | 94.4 | 121 | 91 | 10.3 |
| 実施例2-3 | No. 1 | 0.6 | 96.3 | 113 | 93 | 9.9 |
| 実施例2-4 | No. 1 | 0.8 | 95.7 | 116 | 94 | 9.4 |
| 実施例2-5 | No. 1 | 1.0 | 95.6 | 117 | 95 | 9.6 |
| 実施例2-6 | No. 1 | 1.5 | 94.7 | 121 | 95 | 9.5 |
| 実施例2-7 | No. 3 | 0.6 | 94.5 | 121 | 92 | 10.0 |
| 実施例2-8 | No. 5 | 0.6 | 95.7 | 116 | 88 | 9.8 |
| 実施例2-9 | No. 6 | 0.6 | 95.8 | 118 | 91 | 9.9 |
| 実施例2-10 | No. 7 | 0.6 | 95.9 | 115 | 92 | 9.4 |
| 実施例2-11 | No. 10 | 0.6 | 94.3 | 120 | 87 | 10.5 |
| 実施例2-12 | No. 11 | 0.6 | 94.5 | 120 | 91 | 10.0 |
| 実施例2-13 | No. 12 | 0.6 | 93.6 | 124 | 87 | 10.6 |
| 比較例2-1 | なし | — | 78.7 | 150 | 62 | 16.5 |
| 比較例2-2 | No. 15 | 0.6 | 87.7 | 135 | 84 | 11.9 |
| 比較例2-3 | No. 16 | 0.6 | 86.9 | 136 | 78 | 13.5 |

30

40

【0067】

表1及び表2の結果から明らかなように、一般式(1)で表されるケイ素化合物を添加した本発明の非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、低温特性及びサイクル特性に優れていることが確認できた。これに対し、比較化合物を添加した非水電解液を用いた非水電

50

解液二次電池は、試験化合物を添加していない非水電解液を用いた非水電解液二次電池に比べると、初期低温特性及びサイクル特性が改善したものの、本発明の非水電解液を用いた非水電解液二次電池に比べると不十分だった。

【0068】

本発明の非水電解液二次電池における作用機構については明確ではないが、以下のように考えられる。初期サイクルにおいて、一般式(1)で表されるケイ素化合物が電極界面において重合反応することにより、被膜を形成する。この被膜が安定なために、サイクルに伴う電極と非水電解液との副反応が抑制でき、上記ケイ素化合物を添加しない場合に比べて、サイクルによる内部抵抗の増加を抑制することができる。また、この被膜の抵抗が低温時において小さいため、低温時にも高い放電容量を維持できる。

10

【0069】

【発明の効果】

特定の構造を有するケイ素化合物を添加した本発明の非水電解液を用いることで、サイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図2】図2は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

【図3】図3は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

20

【符号の説明】

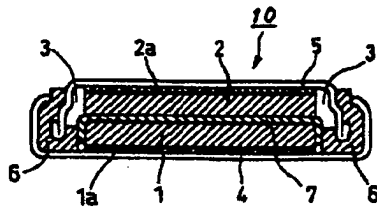
- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 3 電解液
- 4 正極ケース
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 7 セパレータ
- 10 コイン型の非水電解液二次電池
- 10' 円筒型の非水電解液二次電池
- 11 負極
- 12 負極集合体
- 13 正極
- 14 正極集合体
- 15 電解液
- 16 セパレータ
- 17 正極端子
- 18 負極端子
- 19 負極板
- 20 負極リード
- 21 正極
- 22 正極リード
- 23 ケース
- 24 絶縁板
- 25 ガスケット
- 26 安全弁
- 27 PTC素子

30

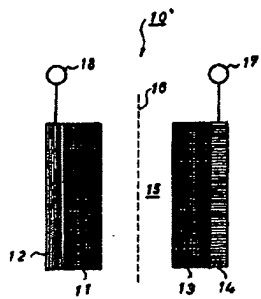
40

50

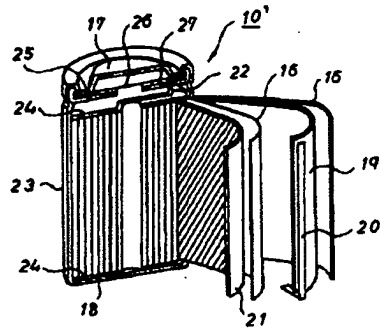
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 久保田 直宏

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL01 AL06 AL08 AL12

AL16 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ14 DJ09

EJ04 EJ12 HJ02 HJ07